

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problems Mailbox.**

THIS PAGE BLANK (USPTO)



23448

PATENT TRADEMARK OFFICE

J1062 U.S. PTO



03/14/01

09/787314

3-15-01
JCO d PCT/PTO

14 MAR 2001

4197-102

PATENT APPLICATION

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re Application of: Ralf-Uwe Bauer et al.

Application No.: New U.S. National Stage Application of
PCT International Application No. PCT/DE99/02977

International Filing Date: 14 September 1999

Priority Date Claimed: 17 September 1998 (German Appl. No. 198 42 557.0)

U.S. National Phase Filing Date: Date of mailing identified below

Title: **METHOD FOR PRODUCING CELLULOSIC
FORMS**

EXPRESS MAIL CERTIFICATE

I hereby certify that I am mailing the attached documents to the
Commissioner for Patents on the date specified, in an envelope
addressed to the Commissioner for Patents, Washington, DC 20231,
and Express Mailed under the provisions of 37 CFR 1.10.

Blake Crouch

Name of Person Mailing This Document

Blake Crouch

Signature

March 14, 2001

Date

EL647805458US

Express Mail Label Number

**SUBMISSION UNDER 35 U.S.C. §371 OF UNITED STATES PATENT
APPLICATION (NATIONAL PHASE PROCEEDINGS) BASED ON
INTERNATIONAL APPLICATION NO. PCT/DE99/02977 AND CLAIMING
PRIORITY OF GERMAN PATENT APPLICATION NO. 198 42 557.0**

Commissioner for Patents
Box PATENT APPLICATION
Washington, DC 20231

Sir:

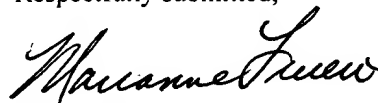
Submitted herewith for filing under the provisions of 37 CFR 1.53 and 35 U.S.C. § 371 is the above-referenced patent application, based on International Patent Application No. PCT/DE99/02977 and

THIS PAGE BLANK (USPTO)

claiming priority of German Patent Application No. 198 42 557.0. An English translation is included having 8 pages of specification, 2 pages of claims, and 1 page of Abstract. Also included is a Preliminary Amendment, unsigned Declaration and Power of Attorney, a check in the amount of \$430.00, a copy of the PCT International Application and documents as originally filed and a transmittal letter.

Please direct correspondence relating to this application to Steven J. Hultquist, Intellectual Property Technology Law, P.O. Box 14329, Research Triangle Park, NC 27709, and direct telephonic communications relating to this application to Steven J. Hultquist at (919) 419-9350.

Respectfully submitted,



Marianne Fuierer
Registration No. 39,983
Attorney for Applicants

**INTELLECTUAL PROPERTY/
TECHNOLOGY LAW**
P.O. Box 14329
Research Triangle Park, NC 27709
Tel: (919) 419-9350
Fax: (919) 419-9354
Attorney Ref.: 4197-102

THIS PAGE BLANK (USPTO)

057787314 02977

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

DE 99 / 2977



REC'D 30 NOV 1999

WIPO PCT

#1 1/2

PRIORITY DOCUMENT

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

Bescheinigung

Die ALCERU SCHWARZA GmbH Alternative Celluloseverfahren in Rudolstadt/
Deutschland hat eine Patentanmeldung unter der Bezeichnung

„Verfahren zur Herstellung cellulosischer Formkörper“

am 17. September 1998 beim Deutschen Patent- und Markenamt eingereicht.

Das angeheftete Stück ist eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprüng-
lichen Unterlage dieser Patentanmeldung.

Die Anmeldung hat im Deutschen Patent- und Markenamt vorläufig die Symbole
D O1 F und C 08 B der Internationalen Patentklassifikation erhalten.

München, den 4. November 1999
Deutsches Patent- und Markenamt

Der Präsident

Im Auftrag

Seiler

Aktenzeichen: 198 42 557.0

Verfahren zur Herstellung cellulosischer Formkörper

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung cellulosischer Formkörper, insbesondere von Fasern und Filamenten, durch

- a) Auflösen von Cellulose in einer wässrigen Lösung eines tertiären Aminoxids, insbesondere des N-Methylmorpholin-N-oxids (NMMO), und
- b) Extrudieren der Celluloselösung durch ein Formwerkzeug über einen Luftspalt in ein Fällbad unter Ausfällung der Formkörper, wobei die Celluloselösung und/oder das Fällbad ein Tensid enthält.

Bekanntlich ist bei der Fasererspinnung die Gefahr der gegenseitigen Kontaktierung der Lösungsstrahlen im Luftspalt und der Verklebung einzelner Fasern umso größer, je größer der Abstand der Düse von der Fällbadoberfläche ist. Dieser Tendenz kann man durch Verringerung der Lochdichte der Spinn Düse entgegenwirken, jedoch wird dadurch die Wirtschaftlichkeit beeinträchtigt. Bei der Fasererspinnung mit großen Luftspaltbreiten ist es bekannt, durch Zusätze zur Spinnlösung dieser Verklebungsgefahr zu begegnen und die Spinnbarkeit zu verbessern. So ist aus DD 218 121 der Zusatz von Polyalkylenether zur Celluloselösung bekannt, wobei mit Luftspaltbreiten von 150 mm gearbeitet wird. Nach DD 286 001 wird bei der Herstellung der Spinnlösung ein Tensid zugesetzt, um die Gleichmäßigkeit und Feinheit des Fadens zu erhöhen. Aus WO 95/16063 ist ein Spinnverfahren bekannt, bei dem zur Verringerung der Fibrillierungsneigung der ersponnenen Fasern dem Fällbad und/oder der Spinnlösung Tenside zugesetzt werden. Dabei liegt die Tensidkonzentration im Fällbad bei mindestens 100 Masse-ppm und in der Spinnlösung bei mindestens 250 Masse-ppm. Die Luftspaltbreite beträgt 40 mm.

Zur Vermeidung der bei großen Luftspaltbreiten auftretenden Mängel und zur Erhöhung der Lochdichte der Spinn Düse ist es bekannt,

den Spinnprozess mit kleineren Spaltbreiten durchzuführen. So ist aus EP 0 574 870 die Erspinnung von Cellulosefasern nach dem Aminoxid-Verfahren mit Verzug der Lösungsstrahlen in einem Luftspalt einer Breite in dem Bereich von 2 bis 20 mm und mit Abzug durch einen Spinntrichter bekannt. Bei diesen kleinen Spaltbreiten zeigt sich, daß mit abnehmender Spaltbreite bestimmte textilphysikalische Werte der ersponnenen Faser beeinträchtigt werden und die Kardierung zu unbefriedigenden Produkten führt. Die Folge ist, daß die an sich erwünschte Verringerung der Spaltbreite durch die Minderung der Produktqualitäten begrenzt wird.

Aufgabe der Erfindung ist die Schaffung eines Verfahrens zur Herstellung cellulosischer Formkörper nach dem Aminoxid-Verfahren, bei dem die oben genannten, durch die Verengung des Luftspalts bedingten Beeinträchtigungen der Produktqualität vermieden werden. Insbesondere soll die Luftspaltbreite gegenüber den bekannten Verfahren verringert werden, ohne daß es dadurch zu Verschlechterungen oder größeren Schwankungen einzelner textilphysikalischer Eigenschaften der ersponnenen Fasern oder Filamente kommt. Ziel des Verfahrens ist auch eine Erhöhung der Lochdichte, ohne daß es im Luftspalt zu Verklebungen der Kapillaren kommt. Schließlich sollen die ersponnenen Fasern eine bessere Eignung für die Kardierung aufweisen.

Diese Aufgabe wird bei dem eingangs genannten Verfahren erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß man in der Stufe b) mit einem Tensidgehalt c der Celluloselösung und/oder des Fällbades in dem Bereich $100 \text{ Masse-ppm} > c \geq 5 \text{ Masse-ppm}$ und mit einer Luftspaltbreite in dem Bereich von 2 bis 20 mm arbeitet. Überraschenderweise wurde gefunden, daß bei dem erfindungsgemäßen Tensidzusatz die Luftspaltbreite, bei der noch keine Beeinträchtigung der Qualität der Fasern/Filamente oder anderen Formkörper beobachtet wird, erheblich verringert werden kann. Die minimal Spaltbreite, bei der noch keine Beeinträchtigung der textilphysikalischen Werte beobachtet wird, kann um etwa 33 bis 50% verringert werden, so beispielsweise von 6 mm auf 3 mm.

Vorzugsweise extrudiert man die Celluloselösung durch ein Formwerkzeug mit einer Lochdicke in dem Bereich von 1,8 bis 20 mm⁻². Insbesondere liegt die Lochdicke in dem Bereich von 2,0 bis 15 mm⁻². Damit kann im Vergleich zu dem Verfahren nach EP 0 574 870 bei der gleichen Luftspaltbreite eine erhebliche Steigerung der Lochdicke ohne Beeinträchtigung der Faserqualität erreicht werden.

Nach der bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens liegt der Tensidgehalt c in dem Bereich von 8 bis 70 Masseppm. Insbesondere arbeitet man in der Celluloselösung mit einem Tensidgehalt c in dem Bereich von $70 > c \geq 30$ ppm. Die Luftspaltbreite liegt vorzugsweise in dem Bereich von 2 bis 8 mm. Der gegenseitige Abstand der Lösungsstrahlen am Ausgang des Formwerkzeugs kann ebenfalls verringert werden. Er liegt vorzugsweise in dem Bereich von 0,22 bis 0,7 mm, insbesondere bei 0,5 bis 0,6 mm. Durch das erfindungsgemäße Verfahren kann daher die Produktivität erhöht werden.

Nach der bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens setzt man das Tensid vor der Stufe a) der Cellulose oder in der Stufe a) oder zwischen den Stufen a) und b) zu. Das Tensid kann daher schon in den Stufen der Zellstoffvorbereitung oder Lösungsherstellung eingeführt werden. Dabei kann der Tensidzusatz gleichzeitig mit dem Zusatz anderer Hilfsstoffe erfolgen, die ohnehin in den Prozess eingebracht werden, wie z.B. Stabilisatoren.

Bei einer anderen Ausführungsform setzt man das Tensid in oder nach der Stufe b) zu. Das Tensid kann beispielsweise in Form von Aerosolen in den Luftspalt zwischen dem Formwerkzeug und dem Fällbad eingedüst werden. Das Tensid kann auch dem Fällbad selbst oder bei der Aufarbeitung des Fällbades zugefügt werden.

Vorzugsweise wird ein nichtionogenes Tensid eingesetzt. Geeignete nichtionische Tenside sind beispielsweise Fettsäure- oder Fettalkoholpolyethoxide und Saccharosefettsäureester. Geeignete anionische Tenside sind beispielsweise Fettsäureamin- oder Fettsäurealkylaminverbindungen, Fettsäureglyceridsulfate,

N-(C₁₀₋₂₀-acyl)sarcosin-Salze, Fettsäuresulfosuccinate und -amidsulfosuccinate, Fettalkoholsulfate und die ethoxylierten Derivate dieser Verbindungen. Kationische Tenside, die sich eignen, sind beispielsweise quaternäre (C₁₀₋₂₀-alkyl)ammoniumverbindungen. Geeignete amphotere Tenside sind beispielsweise N-(C₁₀₋₂₀-alkyl)- β -aminopropionate und Fettsäure-imidazolin-Derivate.

Vorzugsweise regeneriert man das Fällbad aus der Stufe b) zu einem gereinigten wasserhaltigen Aminoxyd, das in Stufe a) wieder eingesetzt wird. Dabei kann das im Fällbad enthaltene Tensid ebenfalls recycelt werden, wenn es unter den chemischen und thermischen Bedingungen der Regeneration und der Stufe a) beständig ist. Wenn dies nicht der Fall ist, kann man das zugesetzte Tensid im Zuge der Regeneration des Fällbads von der Aminoxydlösung abtrennen und in der Stufe b) wieder einsetzen. Das zur Abtrennung benutzte Verfahren hängt u.a. von der Art des Tensids ab. Die Abtrennung kann z.B. mit Hilfe einer Ionenaustauschermembran, einer Umkehrosmosemembran oder durch Wasserdampfdestillation erfolgen. Wenn das Tensid mit dem Aminoxyd recycelt wird, darf es das Einsetzen der Aminoxydzersetzung oder des Celluloseabbaus nicht fördern und die Temperatur, bei der dies eintritt, nicht herabsetzen. Außerdem sollte das Lösevermögen des Aminoxyds bzw. seines Hydrats gegenüber Cellulose nicht verringert werden.

Das erfindungsgemäße Verfahren wird nun an Hand der Beispiele und Vergleichsbeispiele näher erläutert.

Vergleichsbeispiel 1

Eine 12%-ige Celluloselösung in N-Methylmorpholin-N-oxid-Monohydrat (NMMO-MH) wurde bei einer Temperatur von 85 °C mit einer Spinnengeschwindigkeit von 30 m/min aus einem wässrigen Fällbad mit 20 Masse-% NMMO ersponnen. Es wurde eine Düse mit einem Lochabstand von 0,6 mm und einer Lochdicke von 2,77 mm⁻² benutzt. Der Luftspalt

den Fasern des Vergleichsbeispiels 1 vorgenommen. Die erhaltenen Zahlenwerte sind in der Tabelle zusammengefaßt.

Aus dem Vergleich dieser Werte mit denen des Vergleichsbeispiels 1 ist ersichtlich, daß die Gleichmäßigkeit der textilphysikalischen Eigenschaften, die sich in den jeweiligen Variationskoeffizienten widerspiegeln, durch den Tensidzusatz zunimmt. Am besten ist der Vorteil des erfindungsgemäßen Verfahrens am Anstieg der Schlingenfestigkeit erkennbar. Während bei den Faserproben des Vergleichsbeispiels Fasern mit Schlingenfestigkeiten des Wertes 0 feststellbar waren, wurden diese bei den Fasern dieses Beispiels nicht festgestellt. Dies wirkte sich auf den Durchschnittswert der Schlingenfestigkeit und auch auf den Variationskoeffizienten aus. Die durch das erfindungsgemäße Verfahren erreichte Verbesserung der Produktqualität ist auch aus den Verklebungen des kardierten Materials erkennbar.

Vergleichsbeispiel 2

Eine 13%-ige Celluloselösung in N-Methylmorpholin-N-oxid-Monohydrat wurde mit einer Spinnengeschwindigkeit von 36 m/min aus einem wässrigen Fällbad mit 25 Masse-% NMMO ersponnen. Es wurde eine Düse mit einem Lochabstand von 0,3 mm und einer Lochdicke von $11,1 \text{ mm}^{-2}$ benutzt. Der Luftspalt wurde dabei solange verringert, bis sich eine merkliche negative Beeinflussung einstellte. Diese wurde bei einer Luftspaltbreite von 6 mm festgestellt und äußerte sich durch zeitweises Verkleben mehrerer Kapillaren und Störungen des Spinnvorgangs infolge von entstehenden Turbulenzen, was letztlich zum Abriß einzelner Kapillaren führte. An den ersponnenen Fasern wurden die gleichen Prüfungen wie in Vergleichsbeispiel 1 vorgenommen. Die Ergebnisse sind in der Tabelle angegeben.

Beispiel 4

Es wurde wie im Vergleichsbeispiel 2 gearbeitet, jedoch wurden dem Spinnbad 50 ppm (Masse) Dimethyldioctadecylammoniumchlorid (DMDDAC) als kationisches Tensid zugesetzt. Es wurde unter den in

Vergleichsbeispiel 2 genannten Bedingungen gesponnen, wobei die Luftspaltbreite verringert wurde. Die minimal einstellbare Spaltbreite, bei der noch keine Beeinträchtigung des Spinnprozesses beobachtet wurde, ergab sich zu 4mm.

Die ersponnenen Fasern wurden den gleichen Prüfungen wie beim Vergleichsbeispiel 2 unterzogen. Die Ergebnisse sind in der Tabelle angegeben.

Vergleichsbeispiel 3

Eine 11%-ige Celluloselösung in NMMO-MH wurde mit einer Spinn- geschwindigkeit von 30 m/min aus einem wässrigen Fällbad mit 30 Masse-% NMMO ersponnen. Es wurde eine Düse mit einem Lochabstand von 0,6 mm und einer Lochdicke von $2,77 \text{ mm}^{-2}$ benutzt. Der Luftspalt wurde dabei soweit verringert, bis sich eine merkliche negative Beeinflussung einstellte. Diese wurde bei einer Luftspaltbreite von 8 mm festgestellt und äußerte sich durch Störungen des Spinnvorgangs infolge von Turbulenzen, was letztendlich zum Abriß einzelner Kapillaren führte. An den noch nicht negativ beeinflussten Fasern wurden die gleichen Prüfungen wie in Vergleichsbeispiel 1 vorgenommen. Die Ergebnisse sind in der Tabelle angegeben.

Beispiel 5

Es wurde wie in Vergleichsbeispiel 3 gearbeitet, jedoch wurden dem Spinnbad 50 Masse-ppm Natriumsalz der Dodecylbenzolsulfonsäure (DDBSS) als anionisches Tensid zugesetzt. Während des Spinnens wurde die Luftspaltbreite fortlaufend verringert. Die minimal einstellbare Spaltbreite, bei der es noch nicht zu einer Beeinträchtigung des Spinnprozesses kam, wurde zu 4 mm festgestellt. Es wurden die gleichen Faseruntersuchungen wie in Vergleichsbeispiel 3 durchgeführt. Die Ergebnisse sind in der Tabelle angegeben.

TABELLE

Parameter, Einheit	Vergl.-Beisp. 1	Beisp. 3	Vergl.-Beisp. 2	Beisp. 4	Vergl.-Beisp. 3	Beisp. 5
Trockenfestigkeit, cN/tex	41,2	43,8	41,8	42,9	43,6	45,3
Variationskoeffizient, %	20,4	13,6	18,3	11,5	20,3	10,5
Naßfestigkeit, cN/tex	34,2	35,3	33,2	34,8	36,2	37,4
Variationskoeffizient, %	22,8	14,8	20,8	12,3	16,5	16,0
Dehnung trocken, %	14,3	14,2	13,7	14,0	14,0	14,6
Dehnung naß, %	15,8	15,3	14,8	15,2	14,9	15,2
Schlingenfestigkeit, cN/tex	12,7	14,6	13,5	15,6	12,5	14,2
Variationskoeffizient, %	26,6	14,8	21,0	13,5	19,6	11,5
Ausgezählte Verklebungen pro 500 g kardiertes Material	13	4	14	6	12	7

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung cellulosischer Formkörper, insbesondere von Fasern und Filamenten, durch
 - a) Auflösen von Cellulose in einer wässrigen Lösung eines tertiären Aminoxids, insbesondere des N-Methylmorpholin-N-oxids, und
 - b) Extrudieren der Celluloselösung durch ein Formwerkzeug über einen Luftspalt in ein Fällbad unter Ausfällung der Formkörper, wobei die Celluloselösung und/oder das Fällbad ein Tensid enthalten, dadurch gekennzeichnet, daß man in der Stufe b) mit einem Tensidgehalt c der Celluloselösung und/oder des Fällbads in dem Bereich $100 \text{ ppm} > c \geq 5 \text{ ppm}$ und mit einer Luftspaltbreite in dem Bereich von 2 bis 20 mm arbeitet.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Tensidgehalt c in dem Bereich von 8 bis 70 ppm liegt.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß man in der Celluloselösung mit einem Tensidgehalt c in dem Bereich $70 \text{ ppm} > c \geq 30 \text{ ppm}$ arbeitet.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Luftspaltbreite in dem Bereich von 2 bis 8 mm liegt.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß man mit einem gegenseitigen Abstand der Lösungsstrahlen am Ausgang des Formwerkzeugs in dem Bereich von 0,22 bis 0,7 mm arbeitet.
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß man das Tensid vor der Stufe a) der Cellulose oder

in der Stufe a) oder zwischen den Stufen a) und b) zusetzt.

7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß man das Tensid in oder nach der Stufe b) zusetzt.

8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß man ein nichtionogenes Tensid einsetzt.

9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß man das Fällbad aus der Stufe b) zu einem gereinigten wasserhaltigen Aminoxid regeneriert, das man in Stufe a) wieder einsetzt.

10. Verfahren nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß man das Tensid im Zuge der Regeneration des Fällbades von der Aminoxid-Lösung abtrennt und in der Stufe b) wieder einsetzt.

11. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß man die Celluloselösung durch ein Formwerkzeug mit einer Lochdicke in dem Bereich von 1,8 bis 20 mm⁻² extrudiert.